

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167798

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

(21)Application number : 2000-301412

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : SHIBAMOTO GORO

(30)Priority

Priority number : 11279789

Priority date : 30.09.1999

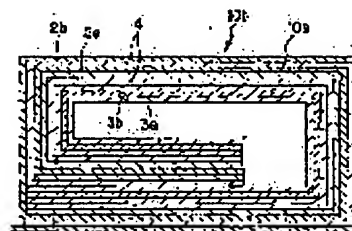
Priority country : JP

## (54) SOLID ELECTROLYTE CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte cell that can suppress damage in case of destruction of cell by pressing.

SOLUTION: A positive pole in which positive electrode active substance layers are formed both sides of band shape of positive current collector body and a negative electrode in which negative electrode active substance layers are formed both sides of band shape of negative current collector body are laminated through solid electrolyte layer and has a wound body in rectangular shape. The wound body has an portion for exposing a portion of the current collection bodies at one end of longitudinal direction of the cell forming outmost portion, the exposing portion covers outer periphery of the wound body at least one round.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-167798

(P2001-167798A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 1
2/16		2/16	P 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-301412(P2000-301412)

(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(31)優先権主張番号 特願平11-279789

(32)優先日 平成11年9月30日(1999.9.30)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72)発明者 柴本 悟郎  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100067736  
弁理士 小池 晃 (外 2 名)

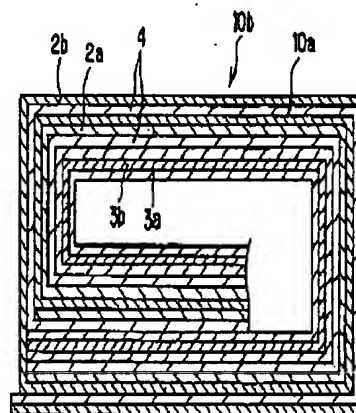
Fターム(参考) 5H021 CC01 CC04 EE04 HH03  
5H029 AJ12 AK03 AL06 AM03 AM05  
AM07 AM16 BJ02 BJ14 DJ12  
EJ12 HJ04 HJ12

(54)【発明の名称】 固体電解質電池

(57)【要約】

【課題】 電池が圧壊しても損傷を最小限に抑えることができる。

【解決手段】 帯状の正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、帯状の負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが、固体電解質層を介して積層され、長手方向に巻回されてなる巻回体を有する。そして、上記巻回体が、最外周部となる電極の長さ方向の一端部に、集電体の片面が露出している集電体片面露呈部分を有し、その集電体片面露呈部分が、巻回体の外周を1周以上覆っている。



【特許請求の範囲】

【請求項１】 帯状の正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、帯状の負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが、少なくとも固体電解質層を介して積層され、長手方向に巻回されてなる巻回体を有し、

上記巻回体は、最外周部となる電極の長さ方向の一端部に、集電体の片面が露出している集電体片面露呈部分を有し、その集電体片面露呈部分が、上記巻回体の外周を１周以上覆っていることを特徴とする固体電解質電池、

【請求項２】 上記巻回体は、最外周部となる電極の長さ方向の一端部に、集電体の片面が露出している集電体片面露呈部分を有するとともに、両面とも集電体が露呈している集電体両面露呈部分を有し、

上記巻回体において、上記集電体両面露呈部分が、上記集電体片面露呈部分の外側を更に１周以上覆っていることを特徴とする請求項１記載の固体電解質電池、

【請求項３】 上記巻回体は、最内周部となる電極の長さ方向の一端部に、片面のみ集電体が露出している集電体片面露呈部分を有し、上記集電体片面露呈部分が上記巻回体の内周を１周以上覆っていることを特徴とする請求項１記載の固体電解質電池、

【請求項４】 上記正極は、長さ方向の一端部に両面とも正極集電体が露呈している正極集電体両面露呈部分を有し、

上記負極は、長さ方向の一端部に両面とも負極集電体が露呈している負極集電体両面露呈部分を有し、

上記正極集電体両面露呈部分と上記負極集電体両面露呈部分とが、固体電解質層を介して上記巻回体の外周を１周以上覆っていることを特徴とする請求項１記載の固体電解質電池、

【請求項５】 上記固体電解質層は、膨潤溶媒を含有し、ゲル状であることを特徴とする請求項１記載の固体電解質電池、

【請求項６】 上記正極と負極とが、固体電解質層及びセパレータを介して積層され、巻回されていることを特徴とする請求項１記載の固体電解質電池、

【請求項７】 上記セパレータは、ポリオレフィンを含む１種又は２種以上の混合材料、若しくはポリオレフィンを含む張り合わせ材料からなることを特徴とする請求項６記載の固体電解質電池、

【請求項８】 上記セパレータは、膜厚が $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項６記載の固体電解質電池、

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯状の正極と、帯状の負極とが固体電解質層（さらには、必要に応じてセパレータ）を介して積層され、長手方向に巻回されてなる電極巻回体を備えた固体電解質電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、ポータブル化、高性能化に伴い、エネルギー貯蔵源である電池の小型化、高容量化が急がれており、その中でも、高作動電圧、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。現在のリチウムイオン二次電池に使用されている電解質は非水電解液であり、これには電解液の漏液という問題を抱えている。この問題を解決する方法として、ゲル状電解質、固体電解質を用いた電池が挙げられる。これらの電池は電解液の漏液問題がない、電池の薄型化が可能、フレキシビリティがあるという利点を有していることから、小型携帯機器への適用が盛んになっている。

【０００３】ところで、薄型電池の構造であるが、従来の技術では、帯状の正極と、セパレータと、帯状の負極とを重ね合わせ、作製された素電池を巻回し、その後に正極及び負極に電極端子を取り付け、プラスチックフィルムやラミネート材に数カ所熱融着もしくは真空シールすることにより薄型電池を作製していた。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の固体電解質電池においては、電池が外部からの圧力により押しつぶされたりする等、不慮の事故にあって、電池内において正極と負極とが短絡することで、発熱や発煙等により電池全体に損傷を与えるおそれがあった。また、既存の電池はベタ塗り電極、すなわち電極集電体露呈部分のない帯状電極を使用しており、この電極を用いて巻回した際には最外周にも電極活物質層がきており、この電極活物質層は未使用部分となるため、体積エネルギー密度的にもロスが生じる。

【０００５】本発明は上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電池が圧壊しても損傷を最小限に抑えることができる固体電解質電池を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質電池は、帯状の正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、帯状の負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが、少なくとも固体電解質層を介して積層され、長手方向に巻回されてなる巻回体を有する。そして、本発明の固体電解質電池は、上記巻回体が、最外周部となる電極の長さ方向の一端部に、集電体の片面が露出している集電体片面露呈部分を有し、その集電体片面露呈部分が、上記巻回体の外周を１周以上覆っていることを特徴とする。

【０００７】上述したような本発明に係るゲル電解質電池では、最外周部となる電極の一端部に集電体露呈部分を有し、その集電体片面露呈部分が、上記巻回体の外周を１周以上覆っているため、電池が圧壊して正極と負極とが短絡しても、初期の段階において集電体露呈部分が

短絡により発生する熱を拡散するので、電極活物質層への影響はほとんどなく、電池全体に損傷を及ぼさない。

【0008】また、本発明においては、上記巻回体において、正極と負極とが固体電解質層及びセパレータを介して積層され、巻回されているもよい。

【0009】正極、負極間に介在する層を固体電解質層のみにした場合、電池の歩留まりが低下する傾向が見られる。例えばゲル電解質層は、セパレータよりも軟らかいことから、面方向に圧力が加わった場合に、正極・負極間でショートが起こり、電池本来の役割を果たさなくなる可能性があるからである。

【0010】このような場合、セパレータを導入することにより、固体電解質層+セパレータの合計厚さを固体電解質層単独の場合に比べて薄くしても歩留まりは下がらず、したがって、セパレータの導入により、歩留まり良く高エネルギー密度の固体電解質電池が実現される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】本実施の形態に係るゲル電解質電池の一構成例を図1及び図2に示す。このゲル電解質電池1は、帯状の正極2と、正極2と対向して配された帯状の負極3と、正極2と負極3との間に配されたゲル電解質層4とを備える。そして、このゲル電解質電池1は、正極2と負極3とがゲル電解質層4を介して積層されるとともに長手方向に巻回された、図3に示す電極巻回体5が、絶縁材料からなる外装フィルム6により覆われて密閉されている。そして、正極2には正極端子7が、負極3には負極端子8がそれぞれ接続されており、これらの正極端子7と負極端子8とは、外装フィルム6の周縁部である封口部に挟み込まれている。

【0013】正極2は、図4に示すように、正極活物質を含有する正極活物質層2aが、正極集電体2bの両面上に形成されている。この正極集電体2bとしては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0014】正極活物質層2aは、まず、例えば正極活物質と、導電材と、結着材とを均一に混合して正極合剤とし、この正極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。次にこのスラリーをドクターブレード法等により正極集電体2b上に均一に塗布し、高温で乾燥させて溶剤を飛ばすことにより形成される。ここで、正極活物質、導電材、結着材及び溶剤は、均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0015】ここで、正極活物質としてはリチウムと遷移金属との複合酸化物が用いられる。具体的に、正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が例示される。遷移金属元素は1種類の使用だけでなく、2種類以上の使用も可能である。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等がその例として挙げられる。

【0016】また、導電材としては、例えば炭素材料等

が用いられる。また、結着材としては、例えばポリフ化ビニリデン等が用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン等が用いられる。

【0017】そして、正極2は、図4に示すように、長さ方向の一端部に、正極集電体2bの一方の面にのみ正極活物質層2aが形成され、正極集電体2bの他方の面が露出している正極集電体片面露呈部分10aを有している。

【0018】この正極集電体片面露呈部分10aが形成されている側の端部は、電極巻回体5とされたときには電極巻回体5の外周側となる。そして、この正極集電体片面露呈部分10aは、図5に示すように、電極巻回体5の外周を1周以上覆うこととなる。ここで、電極巻回体5の最外周部分において、正極集電体片面露呈部分10aに対向して負極3は配されておらず、正極集電体片面露呈部分10aのみが電極巻回体5の外周を覆っている。

【0019】さらに、この正極集電体片面露呈部分10aの、電極巻回体5とされたときに外周側となる端部は、正極活物質層2aが形成されず、正極集電体2bの両面が露出している正極集電体両面露呈部分10bとされている。そして、この正極集電体両面露呈部分10bは、図5に示すように、電極巻回体5の外周を1周以上覆う正極集電体片面露呈部分10aの外側を更に1周以上覆うこととなる。ここで、以下の説明において、上記正極集電体片面露呈部分10aと上記正極集電体両面露呈部分10bとを併せて単に正極集電体露呈部分10と称する場合がある。

【0020】また、正極2は長さ方向の他端部に、スポット溶接又は超音波溶接で接続された正極端子7を有している。この正極端子7は、金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的及び化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。正極端子7の材料としては、例えば銅、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。

【0021】正極端子7は、負極端子8と同じ方向に出ていることが好ましいが、短絡等が起こらず電池性能にも問題が起こらなければ、どの方向に出ようが問題はない。また、正極端子7の接続箇所は、電気的接触がとれているのであれば、取り付け場所、取り付けの方法は上記の例に限られない。

【0022】また、負極3は、図6に示すように、負極活物質を含有する負極活物質層3aが、負極集電体3bの両面上に形成されている。この負極集電体3bとしては、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0023】負極活物質層3aは、まず、例えば負極活物質と、導電材と、結着材とを均一に混合して負極合剤とし、この負極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。次にこのスラリーをドクターブレード法等により負極集電体上に均一に塗布し、高温で乾燥させて溶剤を

飛ばすことにより形成される。ここで、負極活物質、導電材、結着材及び溶剤は、均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0024】負極活物質としては、Liをドーブ・脱ドーブ可能な材料が用いられる。具体的に、負極活物質としては、グラファイト、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等が挙げられる。

【0025】また、導電材としては、例えば炭素材料等が用いられる。また、結着材としては、例えばポリフッ化ビニリデン等が用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン等が用いられる。

【0026】そして、負極3は、図6に示すように、長さ方向の一端部に、負極集電体の一方の面のみ負極活物質層3aが形成され、負極集電体3bの他方の面が露出している負極集電体片面露呈部分11aを有している。この負極集電体片面露呈部分11aが形成されている側の端部は、電極巻回体5とされたときには電極巻回体5の内周側となる。

【0027】このように、負極3の一端部に負極活物質層3aが形成されていないのは、巻回を行う際に、初めは図7に示すような折り込みをするからである。折り込みをした際に、この部分の負極活物質層3aは未反応部分となるため、負極活物質層3aを形成すると、体積エネルギー密度のロスとなる。

【0028】また、負極3は長さ方向の一端部に、スポット溶接又は超音波溶接で接続された負極端子8を有している。この負極端子8は、金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的及び化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。負極端子8の材料としては、例えば銅、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。

【0029】負極端子8は、正極端子7と同じ方向に出ていることが好ましいが、短絡等が起ころず電池性能にも問題が起ころなければ、どの方向に出ようが問題はない。また、負極端子8の接続箇所は、電気的接触がとれているのであれば、取り付け場所、取り付け方は上記の例に限られない。

【0030】ゲル電解質は、非水溶媒と、電解質塩と、マトリクスポリマとを含有する。

【0031】非水溶媒としては、非水電解液の非水溶媒として用いられる公知の溶媒を用いることが出来る。これらの溶媒は1種類を単独で用いてもよいし、複数種を所定の組成で混合してもよい。その中でも特に、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物を1種もしくは2種以上混合したものが好ましい。

【0032】電解質塩としては、上記非水溶媒に溶解するものを用いることができる。カチオンにはリチウム等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが挙げられる。また、アニオンとしては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、

I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>等が挙げられる。そして、これらのカチオンとアニオンとを組み合わせ得られる電解質塩が用いられる。用いられる電解質塩としては、例えばLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>が例として挙げられる。

【0033】なお、電解質塩濃度は、上記溶媒に溶解することができる濃度であれば問題ない。

【0034】そして、マトリクスポリマは、上記非水溶媒に上記電解質塩が溶解されてなる電解液をゲル化するものである。このようなマトリクスポリマとして具体的には、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-テトラフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体等が挙げられる。これらのポリマは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0035】外装フィルム6は、正極2と負極3とがゲル電解質層4を介して積層されるとともに長手方向に巻回されてなる電極巻回体5を密閉バックするものである。この外装フィルムは、例えば順にポリエチレンテレフタレート層、アルミニウム層、ポリエチレンテレフタレート層、直鎖状低密度ポリエチレン層の順に積層された防湿性、絶縁性の多層フィルムからなる。

【0036】ここで、熱融着高分子膜は、直鎖状低密度ポリエチレン層であり、電池を密閉する際には直鎖状低密度ポリエチレン層が内側となる。なお、熱融着高分子膜としては、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン及びそれらの共重合体等が用いられる。

【0037】外装フィルム6は、層内に少なくとも1層のアルミニウム層が存在しており、且つ、熱融着性高分子膜が少なくとも片面の表面に存在しており、かつ、防湿性、絶縁性が保たれていれば上記の構成に限られるものではない。

【0038】従来の固体電解質電池の圧壊による発熱や発煙等の問題は、巻回体5が押しつぶされて電池内部で正極と負極とが短絡することにより発熱し、この熱により反応が引き起こされて発煙するものと考えられる。

【0039】上述したような構成を有する本発明のゲル電解質電池1では、最外周部となる電極の一端部に正極集電体露呈部分10を有し、その集電体露呈部分10が、電極巻回体5の外周を1周以上覆っているため、電池が圧壊して正極2と負極3とが短絡しても、初期の段階において正極集電体露呈部分10が、短絡により発生する熱を拡散するので、電極活物質層への影響はほとんどなく、電池全体に損傷を及ぼさない。

【0040】さらに、このゲル電解質電池1では、正極集電体片面露呈部分10aの外側を正極集電体両面露呈部分10bが覆っているため、熱の拡散をより効率的に行うことができ、信頼性をより高めることができる。

【0041】つぎに、このようなゲル電解質電池1の製造方法について説明する。

【0042】まず、正極2としては、正極活物質と導電材と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体2bとなる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより正極活物質層2aが形成されて正極シートが作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0043】ここで、正極合剤を正極集電体2bに塗布する際、図4に示すように、正極集電体2bの一端部の片面には正極合剤を塗布せず、正極集電体片面露呈部分10aとする。この正極集電体片面露呈部分10aとされた側は、電極巻回体5とされたときには電極巻回体5の外周側となる。

【0044】さらに、この正極集電体片面露呈部分10aの一端部には、両面とも正極合剤を塗布せず、正極集電体両面露呈部分10bとする。この正極集電体両面露呈部分10bとされた側は、電極巻回体5とされたときには電極巻回体5の外周側となる。

【0045】次に、正極シート上にゲル電解質層4を形成する。ゲル電解質層4を形成するには、まず、非水溶媒に電解質塩を溶解させて非水電解液を作製する。そして、この非水電解液にマトリクスポリマを添加し、よく攪拌してマトリクスポリマを溶解させてゾル状の電解質溶液を得る。

【0046】次に、この電解質溶液を正極シート上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、正極活物質層2a及び正極集電体露呈部分10上にゲル電解質層4が形成される。

【0047】次に、ゲル電解質層4が形成された正極シートを帯状に切り出す。そして、正極リードが溶接される部分のゲル電解質層4及び正極活物質層2aを削り取り、ここに例えばアルミニウム製のリード線を溶接して正極端子7とする。このようにしてゲル電解質層4が形成された帯状の正極2が得られる。

【0048】また、負極3は、負極活物質と導電材と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体3bとなる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより負極活物質層3aが形成されて負極シートが作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0049】ここで、負極合剤を負極集電体3b状に塗布する際、図6に示すように、負極集電体の一端部の、片面には負極合剤を塗布せず、負極集電体片面露呈部分

11aとする。この負極集電体片面露呈部分11aとされた側の端部は、電極巻回体5とされたときには電極巻回体5の内周側となる。

【0050】次に、負極シート上にゲル電解質層4を形成する。ゲル電解質層4を形成するには、まず上記と同様にして調製された電解質溶液を負極活物質層3a上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、負極活物質層3a及び負極集電体片面露呈部分11a上にゲル電解質層4が形成される。

【0051】次に、ゲル電解質層4が形成された負極シートを帯状に切り出す。そして、正極リードが溶接される部分のゲル電解質層4及び負極活物質層3aを削り取り、ここに例えばニッケル製のリード線を溶接して負極端子8とする。このようにしてゲル電解質層4が形成された帯状の負極3が得られる。

【0052】そして、以上のようにして作製された帯状の正極2と負極3とを、ゲル電解質層4が形成された側を対向させて張り合わせてプレスし、電極積層体とする。さらに、この電極積層体を長手方向に巻回して電極巻回体5とする。このとき、図5に示したように、この正極集電体片面露呈部分10aは、電極巻回体5の外周を1周以上覆うこととなる。さらに、正極集電体両面露呈部分10bは、電極巻回体5の外周を1周以上覆う正極集電体片面露呈部分10aの外側を更に1周以上覆うこととなる。

【0053】最後に、この電極巻回体5を、絶縁材料からなる外装フィルム6によってパックするとともに、正極端子7と負極端子8とを封口部に挟み込むことにより、ゲル電解質電池1が完成する。

【0054】なお、本実施の形態に係るゲル電解質電池1では、図8に示すように、負極3が、長さ方向の他端部に、負極活物質層3aが形成されず、負極集電体の両面が露出している負極集電体両面露呈部分11bを有していても構わない。この負極集電体両面露呈部分11bが形成されている側の端部は、電極巻回体5とされたときには電極巻回体5の外周側となる。そして、この負極集電体両面露呈部分11bは、図9に示すように、正極集電体片面露呈部分10aと正極集電体両面露呈部分10bとの間に挟まれて巻回されることとなる。

【0055】上述したようなゲル電解質電池1では、最外周部となる電極の一端部に集電体露呈部分を有し、その集電体露呈部分が、電極巻回体5の外周を1周以上覆っているため、電池が圧壊しても、初めに正極集電体露呈部分10と負極集電体両面露呈部分11bとが初めに短絡する。そして、このゲル電解質電池1では、正極集電体露呈部分10と負極集電体両面露呈部分11bとの短絡により発生する熱を拡散するので、電極活物質層への影響はほとんどなく、電池全体に損傷を及ぼさない。

【0056】以上の各例では、正極と負極とを固体電解

質層のみを介して巻回し、巻回体を構成するようにしているが、歩留まりの向上やエネルギー密度の向上を目的に、セパレータを介在させることも可能である。

【0057】この場合、正極と負極を固体電解質及びセパレータを介して巻回し、巻回体を構成することになる。

【0058】図10乃至図12は、図1乃至図7と同様の構成の固体電解質電池において、セパレータを介在させた例を示すものである。ここで、図10は図2に、図11は図5に、図12は図7にそれぞれ対応する。

【0059】この例では、セパレータ12がゲル電解質層4の中央部に配された形になっており、正極2と負極3は、これらセパレータ12とゲル電解質層4の両者を介して積層され、巻回された状態となっている。

【0060】上記の構成とするためには、作製された帯状の正極2と負極3とを、ゲル電解質層4が形成された側を対向させ、その間にセパレータ12を入れて張り合わせ、プレスして電極積層体とすればよい。

【0061】図8及び図9に示す固体電解質電池においても同様であり、図13に示すように、ゲル電解質層4が形成された正極2、負極3をセパレータ12を介して積層すればよい。この図13は、図9の構成に対応するものである。

【0062】上記セパレータ12は、正極、負極間の短絡を防ぐ目的を持っており、通常、絶縁性高分子の多孔質膜等が用いられる。セパレータの材質としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン等を挙げることができる。この場合、セパレータは1種類の材料から形成されたものに限らず、2種類以上の材料を混合して作製されたものであってもよい。あるいは、2種類以上の膜を張り合わせたものも使用可能である。例えば、ポリエチレン-ポリプロピレンを張り合わせたセパレータがその代表例である。

【0063】上記セパレータの厚みであるが、 $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 程度にすることが望ましい。セパレータの厚さが $5\mu\text{m}$ 未満であると、歩留まりが低下する虞れがある。逆に、セパレータの厚さが $15\mu\text{m}$ を越えると、電池内においてセパレータの占める割合が増加し、エネルギー密度の低下を招く。

【0064】正負極間に介在するのが固体電解質層の場合には、片面に $15\mu\text{m}$ 以上の固体電解質層を塗布しないと、図14に示すように歩留まり率が急激に下がることになる。

【0065】これに対して、正負極間に固体電解質層及びセパレータを介した場合には、例えばセパレータ $10\mu\text{m}$ 、正極固体電解質層 $8\mu\text{m}$ 、負極固体電解質層 $8\mu\text{m}$ の合計 $26\mu\text{m}$ でも歩留まり率は下がらない。セパレータが正負極間の短絡を抑えるためである。

【0066】ところで、上述の構成の固体電解質電池においては、通常、有機溶剤として環状カーボネート系の

プロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)を主として用いている。ECやPCは粘性が高く、満足する特性を出すためには、電極塗布膜厚みを薄くすることが有効である。電極厚みを薄くした場合には、正負極間距離を短くすることによる効果は大きくなる。

【0067】そこで、固体電解質電池の正極塗布厚みを $40\mu\text{m}$ 、負極塗布厚みを $50\mu\text{m}$ 、非水電解液系リチウムイオン電池の正極塗布厚みを $70\mu\text{m}$ 、負極塗布厚みを $75\mu\text{m}$ として、正負極間距離とエネルギー密度の相関を調べた。正負極間距離を $25\mu\text{m}$ としたときのエネルギー密度を100%とし、正負極間距離を大きくした場合、若しくは小さくした場合のエネルギー密度の増減を図15に示す。

【0068】図15に示すように、固体電解質電池の方が正負極間距離に対するエネルギー密度の変化率が大きく、したがって、固体電解質電池では、セパレータの導入により電極間距離を短くすることが、エネルギー密度を向上させる上で有効な手段であると言える。

【0069】上述したような本実施の形態に係るゲル電解質電池1は、円筒型、角型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0070】なお、上述した実施の形態では、固体電解質電池として、膨潤溶媒を含有し、ゲル状の固体電解質を用いたゲル電解質電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、膨潤溶媒を含有しない固体電解質を用いた固体電解質電池についても適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0071】

【実施例】以下に示す実施例では、本発明の効果を確認すべく、上述したような構成の固体電解質電池を作製し、圧壊試験を行った。

【0072】〈実施例1〉まず、正極を以下のようにして作製した。

【0073】正極を作製するには、まず、炭酸リチウムを0.5モルと、炭酸コバルトを1モルとを混合し、 $900^{\circ}\text{C}$ の空气中で5時間焼成することにより正極活物質となる $\text{LiCoO}_2$ を得た。この $\text{LiCoO}_2$ を91重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状とした。このスラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させて正極活物質層を形成した。

【0074】このとき、正極合剤を正極集電体上に塗布する際、正極集電体の一端部の片面には正極合剤を塗布せず、正極集電体片面露呈部分とした。この正極集電体片面露呈部分とされた側は、巻回体とされたときには巻



回体の外周側となる。乾燥後にロールプレス機でプレスして正極シートを得た。

【0075】そして、以上のようにして作製された正極シート上にゲル電解質層を形成した。ゲル電解質層を形成するには、まず、炭酸エチレンを42.5重量部と、炭酸プロピレンを42.5重量部と、LiPF<sub>6</sub>を15重量部とを混合して可塑剤とした。この可塑剤を30重量部と、マトリクスポリマーとして、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンが重合比で97対3で共重合されたものを10重量部と、テトラヒドロフランを60重量部とを混合して溶解させることにより、ゾル状の電解質溶液を得た。

【0076】次に、この電解質溶液を正極シート上に均一に塗布した。その後、乾燥させてテトラヒドロフランを除去した。次に、この正極を返し、正極の他方の面にも同様にして電解質溶液を塗布し、乾燥した。このようにして、正極シートの両面に厚さ15.0 $\mu$ mのゲル電解質層を形成した。

【0077】そして、ゲル電解質層が形成された正極シートを、帯状に切り出した。リード溶接部分のゲル電解質層及び正極活物質層は削り取り、ここにアルミニウム製のリードを溶接して正極端子とした。このようにして正極を作製した。

【0078】得られた正極は、長さ方向の一端部が、正極集電体の他方の面が露出している正極集電体片面露呈部分とされている。この正極集電体片面露呈部分が形成されている側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。

【0079】次に、負極を以下のようにして作製した。

【0080】負極を作製するには、まず、黒鉛を90重量部と、ポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状とした。このスラリーを、厚さ10 $\mu$ mの銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させて負極活物質層を形成した。乾燥後にロールプレス機でプレスして負極シートを得た。

【0081】次に、負極シート上にゲル電解質層を形成した。ゲル電解質層を形成するには、上述と同様にして調製された電解質溶液を、負極シートの両面に均一に塗布して乾燥させ、テトラヒドロフランを除去した。このようにして、負極シート上に厚さ15.0 $\mu$ mのゲル電解質層を形成した。

【0082】そして、ゲル電解質層が形成された負極シートを、帯状に切り出した。リード溶接部分のゲル電解質層及び負極活物質層は削り取り、ここにニッケル製のリードを溶接して負極端子とした。このようにして負極を作製した。

【0083】次に、上述のようにして作製された、両面にゲル電解質層が形成された帯状の正極と、両面にゲル電解質層が形成された帯状の負極とを積層して積層体と

し、さらにこの積層体をその長手方向に、正極が外側、負極が内側となるように巻回することにより電極巻回体を得た。このとき、正極集電体片面露呈部分は、巻回体の外周を1周以上覆うこととなる。

【0084】最後に、この巻回体を、最外層から順に25 $\mu$ m厚のナイロンと40 $\mu$ m厚のアルミニウムと30 $\mu$ m厚のポリプロピレンとが積層されてなる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を減圧下で熱融着することによって封口し、巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子とを外装フィルムの封口部に挟み込んだ。このようにしてゲル電解質電池を完成した。

【0085】〈実施例2〉実施例2では、以下のようにして正極を作製した。

【0086】まず、実施例1と同様にして正極合剤スラリーを調製し、この正極合剤スラリーを正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させて正極活物質層を形成した。

【0087】このとき、正極合剤を正極集電体上に塗布する際、正極集電体の一端部の片面には正極合剤を塗布せず、正極集電体片面露呈部分とした。この正極集電体片面露呈部分とされた側は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。さらに、この正極集電体片面露呈部分の一端部には、両面とも正極合剤を塗布せず、正極集電体両面露呈部分とした。この正極集電体両面露呈部分とされた側は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。乾燥後にロールプレス機でプレスして正極シートを得た。

【0088】次に、正極シート上にゲル電解質層を形成した。ゲル電解質層を形成するには、上述と同様にして調製された電解質溶液を、正極シートの両面に均一に塗布して乾燥させ、テトラヒドロフランを除去した。このようにして、正極シート上に厚さ15.0 $\mu$ mのゲル電解質層を形成した。

【0089】そして、ゲル電解質層が形成された正極シートを、帯状に切り出した。リード溶接部分のゲル電解質層及び正極活物質層は削り取り、ここにアルミニウム製のリードを溶接して正極端子とした。このようにして正極を作製した。

【0090】得られた正極は、長さ方向の一端部が、正極集電体の他方の面が露出している正極集電体片面露呈部分とされている。この正極集電体片面露呈部分が形成されている側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。さらに、この正極集電体片面露呈部分の、巻回体とされたときに外周側となる端部は、正極集電体の両面が露出している正極集電体両面露呈部分とされている。そして、この正極集電体両面露呈部分は、巻回体の外周を1周以上覆う正極集電体片面露呈部分の外側を更に1周以上覆うこととなる。

【0091】そして、以上のようにして得られた正極を

用いたこと以外は、実施例１と同様にしてゲル電解質電池を完成した。

【００９２】このとき、得られるゲル電解質電池の巻回体において、正極集電体片面露呈部分が、巻回体の外周を１周以上覆い、さらにその外側を、正極集電体両面露呈部分が１周以上覆うこととなる。

【００９３】〈実施例３〉実施例３では、以下のようにして負極を作製した。

【００９４】まず、実施例１と同様にして負極合剤スラリーを調製し、この負極合剤スラリーを負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させて負極活物質層を形成した。

【００９５】このとき、負極合剤を負極集電体上に塗布する際、負極集電体の一端部の、片面には負極合剤を塗布せず、負極集電体片面露呈部分とした。この負極集電体片面露呈部分とされた側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の内周側となる。乾燥後にロールプレス機でプレスして負極シートを得た。

【００９６】次に、負極シート上にゲル電解質層を形成した。ゲル電解質層を形成するには、実施例１と同様にして調製された電解質溶液を、負極シートの両面に均一に塗布して乾燥させ、テトラヒドロフランを除去した。このようにして、負極シート上に厚さ１５、０μmのゲル電解質層を形成した。

【００９７】そして、ゲル電解質層が形成された負極シートを、帯状に切り出した。リード溶接部分のゲル電解質層及び負極活物質層は削り取り、ここにニッケル製のリードを溶接して負極端子とした。このようにして負極を作製した。

【００９８】得られた負極は、長さ方向の一端部が、負極集電体の他方の面が露出している負極集電体片面露呈部分とされている。この負極集電体片面露呈部分が形成されている側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の内周側となる。

【００９９】そして、以上のようにして得られた負極を用いたこと以外は、実施例１と同様にしてゲル電解質電池を完成した。

【０１００】このとき、得られるゲル電解質電池の巻回体において、負極集電体片面露呈部分が、巻回体の内周を１周以上覆うことになる。

【０１０１】〈実施例４〉実施例４では、以下のようにして正極及び負極を作製した。

【０１０２】まず、実施例１と同様にして正極合剤スラリーを調製し、この正極合剤スラリーを正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させて正極活物質層を形成した。

【０１０３】このとき、正極合剤を正極集電体上に塗布する際、正極集電体の一端部には、両面とも正極合剤を塗布せず、正極集電体両面露呈部分とした。この正極集電体両面露呈部分とされた側は、巻回体とされたときに

は巻回体の外周側となる。乾燥後にロールプレス機でプレスして正極シートを得た。

【０１０４】次に、正極シート上にゲル電解質層を形成した。ゲル電解質層を形成するには、上述と同様にして調製された電解質溶液を、正極シートの両面に均一に塗布して乾燥させ、テトラヒドロフランを除去した。このようにして、正極シート上に厚さ１５、０μmのゲル電解質層を形成した。

【０１０５】そして、ゲル電解質層が形成された正極シートを、帯状に切り出した。リード溶接部分のゲル電解質層及び正極活物質層は削り取り、ここにアルミニウム製のリードを溶接して正極端子とした。このようにして正極を作製した。

【０１０６】得られた正極は、長さ方向の一端部が、正極集電体の両面が露出している正極集電体両面露呈部分とされている。そして、この正極集電体両面露呈部分が形成されている側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。

【０１０７】次に、以下のようにして負極を作製した。

【０１０８】まず、実施例１と同様にして負極合剤スラリーを調製し、この負極合剤スラリーを負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させて負極活物質層を形成した。

【０１０９】このとき、負極合剤を負極集電体上に塗布する際、負極集電体の一端部の、両面に負極合剤を塗布せず、負極集電体両面露呈部分とした。この負極集電体片面露呈部分とされた側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。乾燥後にロールプレス機でプレスして負極シートを得た。

【０１１０】次に、負極シート上にゲル電解質層を形成した。ゲル電解質層を形成するには、実施例１と同様にして調製された電解質溶液を、負極シートの両面に均一に塗布して乾燥させ、テトラヒドロフランを除去した。このようにして、負極シート上に厚さ１５、０μmのゲル電解質層を形成した。

【０１１１】そして、ゲル電解質層が形成された負極シートを、帯状に切り出した。リード溶接部分のゲル電解質層及び負極活物質層は削り取り、ここにニッケル製のリードを溶接して負極端子とした。このようにして負極を作製した。

【０１１２】得られた負極は、長さ方向の一端部が、負極集電体の両面が露出している負極集電体両面露呈部分とされている。そして、この負極集電体両面露呈部分が形成されている側の端部は、巻回体とされたときには巻回体の外周側となる。

【０１１３】そして、以上のようにして得られた正極と負極とを用いて、実施例１と同様にしてゲル電解質電池を完成した。

【０１１４】このとき、得られるゲル電解質電池の巻回体において、正極集電体両面露呈部分と負極集電体両面

露呈部分とが、ゲル電解質層を介して巻回体の外周を1周以上覆うことになる。

【0115】〈比較例1〉正極合剤を正極集電体上に塗布する際に、正極集電体露呈部分を設けず、また、負極合剤を負極集電体上に塗布する際に、負極集電体露呈部分を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0116】そして、上述のようにして作製されたゲル電解質電池について、圧壊試験を行った。

【0117】まず、それぞれの電池を、0.2Cの電流条件で4.2Vまで定電流充電し、4.2Vまで達した後、定電圧充電を行い、所定の電流値でカットした。

【0118】そして、充電した電池を断熱材の上に設置した後、外部より力を加えることにより電池を短絡させた。そして、そのときの外装フィルム表面の最高到達温度を測定した。

【0119】以上の圧壊試験は、それぞれ5個のサンプルについて行い、5個のサンプルにおける外装フィルム表面の最高到達温度の平均値を算出した。その結果を表1に示す。

【0120】なお、得られたゲル電解質電池のエネルギー密度の測定結果についても、表1に併せて示す。

【0121】

【表1】

	外装フィルム 最高到達温度 (°C)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例1	110	250
実施例2	90	248
実施例3	75	250
実施例4	105	247
比較例1	140	240

【0122】表1からも明らかなように、電極集電体露呈部分を設けた実施例1～実施例4の電池では、電極集電体露呈部分を設けなかった比較例1の電池に比べて、圧壊時の外装フィルム表面の最高到達温度がいずれも低く抑えられていることがわかる。

【0123】これは、電池が圧壊されたときに、まず最初に巻回体最外周の電極集電体露呈部分で短絡し、熱を拡散させるため、電極活性物質層に与える影響を最小限に抑えることが出来るためであると考えられる。

【0124】次に、以下の実施例においては、セパレータを使用して同様の電池を作製し、その効果を確認した。

【0125】〈実施例5〉実施例1と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0126】ただし、ゲル電解質層が形成された帯状の正極と負極の間に厚さ10μmのセパレータを入れて積層し、積層体とした。

【0127】また、正極及び負極上に形成されるゲル電解質層の厚さは、それぞれ8μmとした。

【0128】〈実施例6〉実施例2と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0129】ただし、ゲル電解質層が形成された帯状の正極と負極の間に厚さ10μmのセパレータを入れて積層し、積層体とした。

【0130】また、正極及び負極上に形成されるゲル電解質層の厚さは、それぞれ8μmとした。

【0131】〈実施例7〉実施例3と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0132】ただし、ゲル電解質層が形成された帯状の正極と負極の間に厚さ10μmのセパレータを入れて積層し、積層体とした。

【0133】また、正極及び負極上に形成されるゲル電解質層の厚さは、それぞれ8μmとした。

【0134】〈実施例8〉実施例4と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0135】ただし、ゲル電解質層が形成された帯状の正極と負極の間に厚さ10μmのセパレータを入れて積層し、積層体とした。

【0136】また、正極及び負極上に形成されるゲル電解質層の厚さは、それぞれ8μmとした。

【0137】なお、得られるゲル電解質電池の巻回体において、正極集電体両面露呈部分と負極集電体両面露呈部分とが、ゲル電解質層+セパレータ、若しくはセパレータのみを介して巻回体の外周を1周以上覆うことになるが、本実施例では、セパレータのみを介して作製した。

【0138】〈比較例2〉比較例1と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0139】ただし、ゲル電解質層が形成された帯状の正極と負極の間に厚さ10μmのセパレータを入れて積層し、積層体とした。

【0140】また、正極及び負極上に形成されるゲル電解質層の厚さは、それぞれ8μmとした。

【0141】これらの電池についても同様の圧壊試験を行い、外装フィルム表面の最高到達温度の平均値を算出した。その結果を表2に示す。

【0142】なお、得られたゲル電解質電池のエネルギー密度の測定結果についても、表2に併せて示す。

【0143】

【表2】

	外装フィルム 最高到達温度 (°C)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例5	115	260
実施例6	95	258
実施例7	75	260
実施例8	105	257
比較例2	145	250

【0144】表2からも明らかなように、電極集電体露呈部分を設けた実施例5～実施例8の電池は、先の実施例1～実施例4の電池に比べてエネルギー密度が高く、しかも、実施例1～実施例4の電池と同様に、電極集電体露呈部分を設けなかった比較例2の電池に比べて、圧壊時の外装フィルム表面の最高到達温度がいずれも低く抑えられていることがわかる。

【0145】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の固体電解質電池では、電池が押し潰されたときに、初めに、電極集電体露呈部分で短絡を起こして熱を拡散したため、電極活物質層への影響はほとんどなく、発熱や発煙を抑えることができる。

【0146】また、本発明の固体電解質電池では、電極集電体露呈部分が巻回体の外周を一周以上覆っているので、電池が押し潰されたときの発熱や発煙をより抑えることができる。

【0147】従って、本発明では電池の損傷や周囲への影響を最小限に抑えることができ、信頼性に優れた固体電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るゲル電解質電池の一構成例を示す斜視図である。

【図2】図1に示されるゲル電解質電池のX-Y線における断面図である。

【図3】図1に示されるゲル電解質電池に用いられる電極巻回体を示す斜視図である。

【図4】図1に示されるゲル電解質電池に用いられる正極を模式的に示す斜視図である。

【図5】図3に示される電極巻回体の巻き終わりの部分

を抜き出して模式的に示す断面図である。

【図6】図1に示されるゲル電解質電池に用いられる負極を模式的に示す斜視図である。

【図7】図3に示される電極巻回体の巻き始めの部分抜き出して模式的に示す断面図である。

【図8】負極の他の構成例を模式的に示す斜視図である。

【図9】図8に示される負極を用いた電極巻回体の巻き終わりの部分を抜き出して模式的に示す断面図である。

【図10】図2に示される構造においてセパレータを入れた状態を示す断面図である。

【図11】図5に示される構造においてセパレータを入れた状態を示す断面図である。

【図12】図7に示される構造においてセパレータを入れた状態を示す断面図である。

【図13】図9に示される構造においてセパレータを入れた状態を示す断面図である。

【図14】固体電解質電池における正負極間距離と歩留まりの関係を示す特性図である。

【図15】非水電解液系リチウムイオン電池と固体電解質電池における正負極間距離と体積エネルギー密度の相関を示す特性図である。

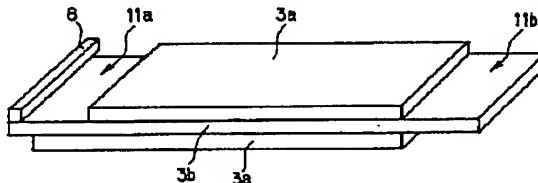
【符号の説明】

- 1 ゲル電解質電池、 2 正極、 3 負極、 4 ゲル電解質層、 5 電極巻回体、 6 外装フィルム、 7 正極端子、 8 負極端子、 10a 正極集電体片面露呈部分、 10b 正極集電体両面露呈部分、 11a 負極集電体片面露呈部分、 11b 負極集電体両面露呈部分、 12 セパレータ

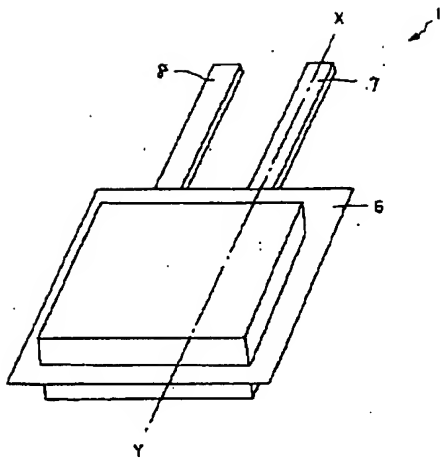
【図6】



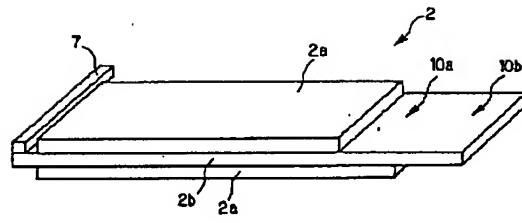
【図8】



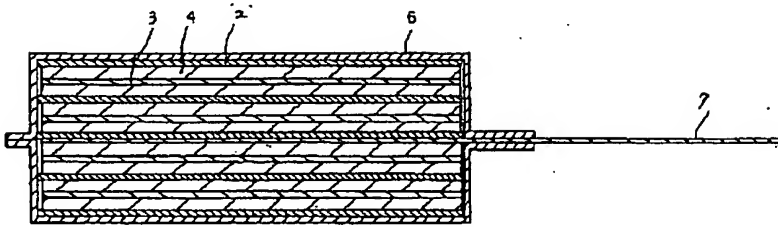
【図 1】



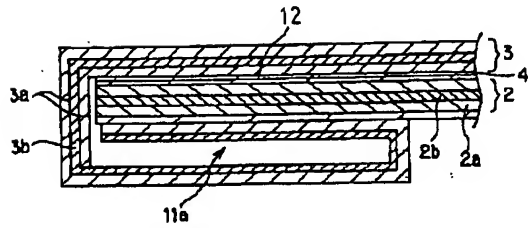
【図 4】



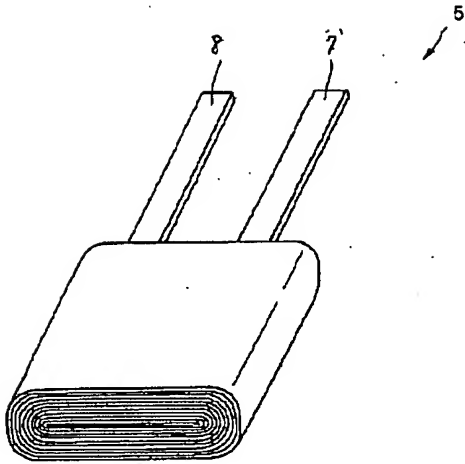
【図 2】



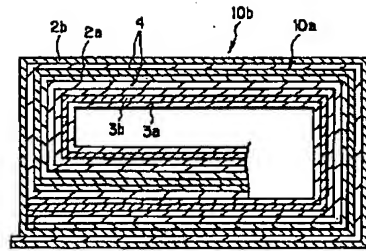
【図 12】



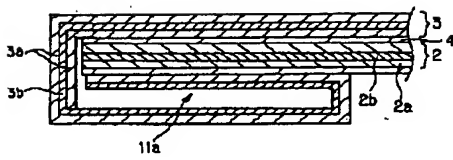
【図 3】



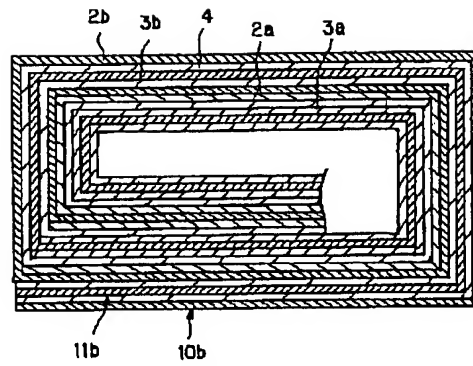
【図 5】



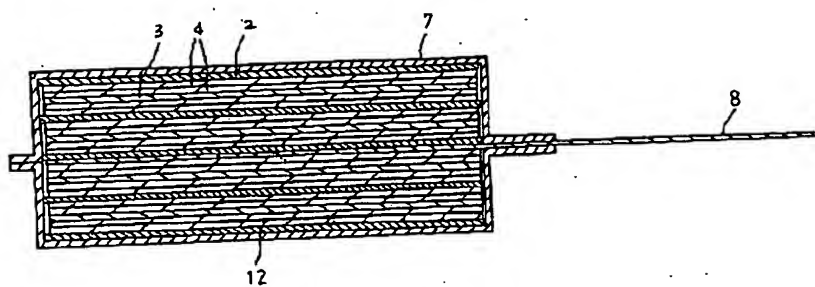
【図 7】



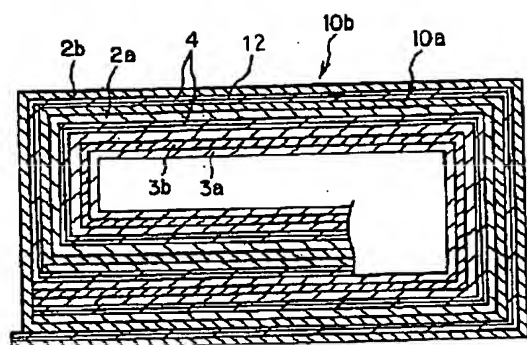
【図 9】



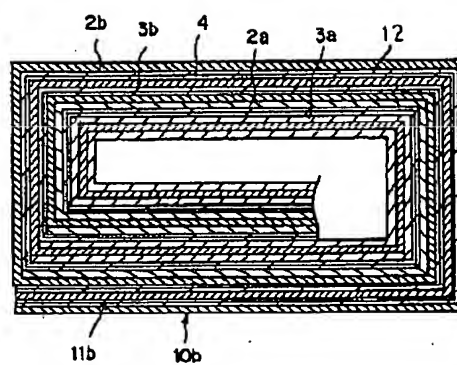
【図 10】



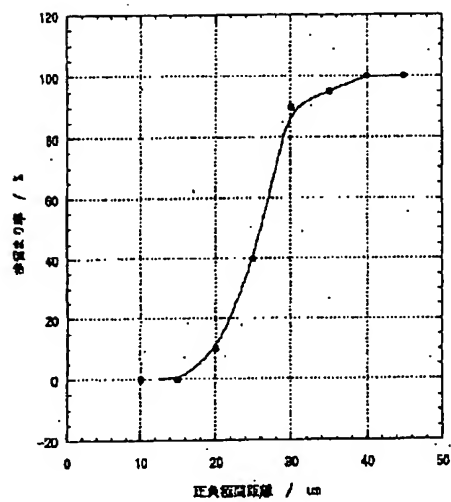
【図 11】



【図 13】



【図 14】



【図 15】

